

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 133-00

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 K 5-19

C 07 D 213-74

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 56 823 A1

⑪

Offenlegungsschrift 24 56 823

⑫

Aktenzeichen:

P 24 56 823.8

⑬

Anmeldetag:

2. 12. 74

⑭

Offenlegungstag:

5. 6. 75

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

30. 11. 73 Großbritannien 55660-73

⑤④

Bezeichnung:

Aminoamidate und Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen

⑦①

Anmelder:

Imperial Chemical Industries Ltd., London

⑦④

Vertreter:

Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Staeger, S., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder:

Brooks, John Langshaw; Budziarek, Richard; Crook, James William;
Vickers, Edward Jervis; Blackley, Manchester,
Lancashire (Großbritannien)

DT 24 56 823 A1

ORIGINAL INSPECTED

⊕ 5.75 509 823/1007

15/110

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. H. FINCKE
DIPL.-ING. H. BOHR
DIPL.-ING. S. STAEGER

Patentanwälte Dr. Fincke - Bohr - Staeger - 8 München 5 - Müllerstraße 31

MÜNCHEN 5, 2. Dezember 1974
Müllerstraße 31
Fernruf: (089) *26 60 60
Telegramme: Claims München
Telex: 5 239 03 claim d

2456823

Mappe No. 23661 - Dr.K/P
Bitte in der Antwort angeben

Case Dx.26625

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
London, Großbritannien

Stickstoffhaltige Verbindungen

nachträglich
geändert

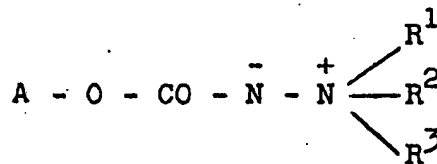
Ammonioamidate und Verfahren zur Herstellung

Priorität: 30.11.73 - Großbritannien

Bezeichnungen

Die Erfindung bezieht sich auf stickstoffhaltige Verbindungen und insbesondere auf Ammonioamidate, die beispielsweise zum Modifizieren der Eigenschaften von Polymeren verwendet werden können.

Gemäß der Erfindung werden Ammonioamidate der Formel



vorgeschlagen, worin A für eine Alkylgruppe mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine heterocyclische

509823/1007

Gruppe steht, und R^1 , R^2 und R^3 , welche gleich oder verschieden sein können, für eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe stehen oder R^1 und R^2 gemeinsam mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden oder R^1 , R^2 und R^3 gemeinsam mit dem sie verbindenden Stickstoffatom ein oder zwei heterocyclische Ringe bilden.

Beispiele für Gruppen, die durch A dargestellt werden, sind Alkylgruppen, wie z.B. Hexyl, Octyl, Capryl, Decyl, Lauryl, Myristyl, Cetyl und Stearyl, Cycloalkylgruppen, wie z.B. Cyclohexyl, Alkenylgruppen, wie z.B. Vinyl, 1-Methylvinyl, Allyl, 1-Propenyl, Butenyl und Oleyl, substituierte Alkylgruppen, wie z.B. die Reste von Polyalkylenoxiden, beispielsweise Polyäthylenoxid und Polypropylenoxid, halogenierte Alkylgruppen, wie z.B. Perfluoroalkylgruppen, substituierte Oxyalkylgruppen, wie z.B. β -Acryloyloxyäthyl, β -Methacryloyloxyäthyl, Crotonoyloxyäthyl, Vinylacetyloxyäthyl, Allylacetyloxyäthyl und β,β,β -Tris-(allyloxymethyl)äthyl, und Alkylgruppen, die phenolische oder Arylaminreste tragen, die direkt oder über Brückengruppen gebunden sind, gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, wie z.B. Alkylphenyl, beispielsweise Nonylphenyl, und Alkenylphenyl, Arylgruppen, die an eine Alkyl- oder Alkenylgruppe gebunden sind, und zwar durch eine Verbindungsgruppe, wie z.B. -O-, -CO-O-, -CO-NH-, und solche Gruppen, in denen der Wasserstoff durch eine Alkyl- oder Alkenylgruppe substituiert ist, -O-CO-NH- und solche Gruppen, in denen der Wasserstoff durch eine Alkyl- oder Alkenylgruppe substituiert ist, und Gruppen, in denen irgendwelche der obigen gegebenenfalls substituierten Arylgruppen an den Rest des Ammonioamidatmoleküls durch eine Polyäthylenoxid- oder Polypropylen-

oxidverbindungsgruppe gebunden ist, Farbstoffreste, Gruppen, die bakterizide, fungicide oder andere biologische Effekte ergeben, und polymere Gruppen, einschließlich Silicone.

Beispiele für substituierte Gruppen, die durch R^1 , R^2 oder R^3 dargestellt werden, sind Alkylgruppen, wie z.B. Methyl, Äthyl, n- und Isopropyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, Cycloalkylgruppen, wie z.B. Cyclohexyl, Alkenylgruppen, wie z.B. Allyl, Aralkylgruppen, wie z.B. Benzyl und β -Phenyläthyl, und substituierte Derivate davon, wie z.B. β -Hydroxyäthyl, β -Methoxyäthyl, β -Cyanoäthyl, β -Hydroxypropyl, β , γ -Dihydroxypropyl und β -Hydroxyoctyl. Jede der Gruppen R^1 , R^2 oder R^3 kann an dieselbe Gruppe in einem zweiten Ammonioamidatrest gebunden sein, um eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffverbindungsgruppe, wie z.B. eine Alkylengruppe, zu bilden.

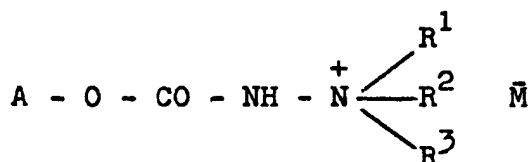
Als heterocyclische Ringe, die durch R^1 und R^2 und das Stickstoffatom gebildet werden können, seien Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino und Hexamethylenimino erwähnt, und als heterocyclische Ringe, die durch R^1 , R^2 , R^3 und das Stickstoffatom gebildet werden, seien Pyridinium, Picolinium, Chinolinium, Dipyridylum, Chinuclidinium, 1,4-Bisazoniabicyclo[2,2,2]octan und substituierte Derivate davon, wie z.B. Carboxypyridiniumgruppen, erwähnt.

Es wird bevorzugt, daß R^1 und R^2 Alkylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und insbesondere Methylgruppen sind und daß R^3 entweder eine Alkylgruppe, wie sie durch R^1 oder R^2 dargestellt wird, oder eine β -Hydroxyäthyl- oder β -Hydroxypropylgruppe ist oder daß R^1 , R^2 und R^3

gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Pyridiniumring bilden.

Spezielle Beispiele für Ammonioamidate der Erfindung sind N,N,N-Trimethylammonio-β-acryloyloxy- (oder methacryloyloxy)-äthoxyformamidate und N,N,N-Trimethylammonio- (oder 1-Pyridinio)-n-dodecyloxyformamidate.

Gemäß der Erfindung wird auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ammonioamidate vorgeschlagen, welches dadurch ausgeführt wird, daß man ein Hydrazid der Formel



worin A, R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und \bar{M} für ein Anion steht, mit einer basischen Verbindung umgesetzt.

Beispiele für basische Verbindungen sind Alkalien, wie z.B. Alkalimetallhydroxide, beispielsweise Natrium- und Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie z.B. Natrium- und Kaliumcarbonat, Alkalimetallbicarbonate und Anionenaustauschharze in der Hydroxidform.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig dadurch ausgeführt, daß man das Hydrazid und die basische Verbindung, welche vorzugsweise in einem Überschuß bis zu 100 % verwendet wird, in einem Lösungsmittel, wie z.B. einem niedrigen Alkohol, beispielsweise Äthanol, rührt. Reaktionstemperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C

können verwendet werden. Die bevorzugte Temperatur hängt in jedem Fall von den Umständen ab, wie z.B. von der verwendeten basischen Verbindung. Das Ammonioamidat kann gewöhnlich dadurch isoliert werden, daß man anorganische Materialien, beispielsweise durch Ausfällen mit Äthyläther, entfernt und daß man eine Eindampfung, vorzugsweise unter vermindertem Druck, vornimmt.

Die gemäß der Erfindung verwendeten Hydrazide können aus den entsprechenden Verbindungen der Formel A-O-CO-Halogen hergestellt werden, wobei das Halogen vorzugsweise aus Chlor besteht, indem man eine Umsetzung mit einem Hydrazin der Formel $\text{NH}_2\text{-NR}^1\text{R}^2$ durchführt, um ein Hydrazid der Formel A-O-CO-NH-NR¹R² herzustellen, und indem man eine Quaternisierung mit einem Alkylierungsmittel der Formel R^3M , worin M für eine anionenbildende Gruppe steht, wie z.B. Brom, Jod, p-Toluolsulfonat oder Methosulfat, anschließt. Das Verfahren kann nicht verwendet werden, wenn R¹, R² und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom ein oder zwei heterocyclische Ringe bilden.

Alternativ kann das Hydrazid dadurch erhalten werden, daß man die Verbindungen der Formel A-O-CO-Halogen mit einem quaternären Hydrazin der Formel $(\text{NH}_2\text{-NR}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{M}$, worin M für eine anionenbildende Gruppe wie oben steht, in Gegenwart einer basischen Verbindung umsetzt. Diese Reaktion und die Umwandlung des Hydrazins in ein Ammonioamidat kann in einer Stufe ausgeführt werden. Dies stellt ein weiteres Merkmal der Erfindung dar. Dieses Verfahren eignet sich für die Herstellung irgendwelcher erfindungsgemäßer Ammonioamide.

Ein alternatives Verfahren, welches sich für die Herstellung von Ammonioamidaten der Erfindung eignet, worin R^3 für eine β -Hydroxyalkylgruppe steht, besteht darin, daß man das Hydrazinderivat der Formel $A-O-CO-NH-NR^1R^2$ mit einem Epoxid, wie z.B. Äthylen- oder Propylenoxid, umsetzt. Das Verfahren kann in einem geeigneten protischen oder aprotischen Lösungsmittel, wie z.B. tert.-Butanol, Isopropanol oder Äthylenglykoldimethyläther, bei einer Temperatur zwischen $20^\circ C$ und $80^\circ C$ durchgeführt werden.

Alternativ kann ein disubstituiertes Hydrazin der Formel $NH_2-NR^1R^2$, worin R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem Epoxid in einem wäßrigen alkoholischen Lösungsmittel, wie z.B. tert.-Butanol oder Isopropanol, umgesetzt werden, worauf das Reaktionsprodukt mit einer Verbindung der Formel $A-O-CO-Halogen$ in Gegenwart einer geeigneten Base, wie z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natriumbicarbonat, behandelt wird, wobei ein Ammonioamidat erhalten wird, worin R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und R^3 für eine β -Hydroxyalkylgruppe, wie z.B. β -Hydroxyäthyl oder β -Hydroxypropyl, steht.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Hydrazide können auch dadurch hergestellt werden, daß man Hydrazinderivate der Formel $A-O-CO-NH-NH_2$ oder $A-O-CO-NH-NHR^1$ mit einem Alkylierungsmittel, wie z.B. R^2M , alkyliert. Diese Verfahren eignen sich nur für die Herstellung von Ammonioamidaten, in denen R^1 , R^2 und R^3 bzw. R^2 und R^3 gleich sind.

Die erfindungsgemäßen Ammonioamidate können auch durch thermische Zersetzung von Azidoformiaten in Gegenwart von tertiären Aminen, beispielsweise Pyridinen, bei

Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur der abgeleiteten Ammonioamidate erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Ammonioamidate sind flüssig oder vorzugsweise fest. Sie sind in Wasser löslich, außer in den Fällen, in denen die Gruppe A keine wasserlöslichmachenden Gruppen aufweist und einen größeren Teil des Moleküls des Ammonioamidats bildet.

Um die Eigenschaften eines Polymers zu modifizieren, kann das Polymer, wie z.B. Gummi, mit dem Ammonioamidat gemischt und dann gegebenenfalls ausgeformt und erhitzt oder einem UV-Licht ausgesetzt werden, um die Reaktion mit dem Polymer zustande zu bringen. Es ist üblicherweise jedoch zweckmäßiger und wirtschaftlicher, wenn, wie es üblicherweise der Fall ist, nur die Oberfläche des geformten Polymers modifiziert werden soll, das Polymer in der geformten Form, wie z.B. als Faden, Garn, Textilstoff, Folie oder Massivteil, mit einer Lösung des Ammonioamidats in beispielsweise Wasser zu behandeln und dann das behandelte Polymer zum Abtreiben des Wassers oder Lösungsmittels zu erhitzen und anschließend stärker, beispielsweise auf eine Temperatur zwischen 100 und 220°C, zu erhitzen oder einem UV-Licht auszusetzen.

Die Gruppe A wird so ausgewählt, daß dem Ammonioamidat geeignete Eigenschaften erteilt werden und daß sie für die Modifizierung der gewünschten Eigenschaften des Polymers zweckmäßig sind. Beispielsweise erteilen langkettige Alkylgruppen dem Polymer eine Wasserabweisung, ergeben Alkenyl- und andere ungesättigte Gruppen an der Polymerkette reaktive Stellen, die beispielsweise

bei der Vernetzung oder der Haftungsverbesserungen an Polymeren wie Gummi wirksam sind, ergeben Polyalkylenoxide antistatische und Antiverschmutzungs-Eigenschaften, schaffen gefärbte Reste Färbefeffekte, die mit dem Polymer verbunden sind, können phenolische und Arylaminreste eine polymergebundene Stabilität gegen Oxidation verleihen und erteilen Fluoroalkyl- und Siliconreste eine Wasser- und Ölabweisung.

In einigen Fällen finden die Ammonioamidate Verwendung außerhalb des Felds der Polymermodifizierung. Beispielsweise besitzen die Ammonioamidate, in denen A für eine langkettige Alkylgruppe oder Alkarylgruppe steht, oberflächenaktive Eigenschaften, weshalb sie Netzmittel und Detergentien darstellen. Die Ammonioamidate, in denen A für eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe steht, können polymerisiert werden, um ^{polymere} Ammonioamidate herzustellen, die in der GB-PA 55659/73 beschrieben sind. Die Ammonioamidate sind im allgemeinen auch Beschleuniger für die Schwefelvulkanisation von Gummi und Katalysatoren für die Bildung von Polyurethanen aus Polyisocyanaten und polyhydroxylischen Verbindungen, für die Trimerisation von Isocyanatgruppen in Isocyanuratgruppen und für andere basen-katalysierte Reaktionen. Ammonioamidatgruppen sind auch brauchbar zur Erzielung einer temporären Löslichkeit von beispielsweise Farbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln und Detergentien in Wasser, unabhängig von irgendeiner nachfolgenden Reaktion oder Zersetzung.

Die Verwendung der oben erwähnten Ammonioamidate stellt ein weiteres Merkmal der Erfindung dar.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, worin alle Teile und Prozentangaben in Gewicht ausgedrückt sind, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

174 Teile (1,5 Mol) 2-Hydroxyäthylacrylat wurden tropfenweise zu einer gerührten Suspension von 400 Teilen Methylenchlorid, 225 Teilen (2,27 Mol) Phosgen und 84 Teilen (0,84 Mol) Calciumcarbonat bei 0 bis 5°C während 1 Stunde zugegeben. Die Temperatur wurde dann während 3 Stunden auf 10°C angehoben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 14 Stunden bei 10°C gerührt, worauf überschüssiges Phosgen durch Hindurchblasen von trockenem Stickstoff durch das Reaktionsgemisch entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, und der Filterkuchen wurde mit 200 Teilen Methylenchlorid gewaschen. Die Filtrate und Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und auf ein konstantes Gewicht bei 30°C unter vermindertem Druck eingedampft, wobei 220 Teile 2-Chlorocarbonyloxyäthyl-acrylat in Form einer blaß-gelben Flüssigkeit erhalten wurden.

60 Teile (1,0 Mol) N,N-Dimethylhydrazin wurden in 300 Teilen Toluol aufgelöst, und die Lösung wurde auf 10°C abgekühlt. 89,25 Teile (0,5 Mol) 2-Chlorocarbonyloxyäthyl-acrylat wurden dann tropfenweise zur Lösung während 45 Minuten bei 10 bis 20°C zugegeben, worauf das Reaktionsgemisch 2 weitere Stunden gerührt wurde. Ein Feststoff, der sich aus dem Toluol abschied, wurde abfiltriert.

Die Filtrate wurden auf konstantes Gewicht bei 30°C unter vermindertem Druck eingedampft, wobei 51 Teile des Hydrazids als blaß-gelbe Flüssigkeit zurückblieben.

Analyse gefunden: N 13,6 %;
berechnet für $C_8H_{14}N_2O_4$: N 13,9 %.

Ein Gemisch aus 20 Teilen (0,2 Mol) des obigen Hydrazids und 50 Teilen Methyljodid wurde 24 Stunden gerührt, währenddessen sich ein gelber Feststoff bildete. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Diäthyläther gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet, wobei 27 Teile N'- β -Acryloyloxyäthoxycarbonyl-N,N,N-trimethylhydraziniumjodid in Form eines blaß-gelben Pulvers mit einem Fp von 70°C erhalten wurden.

99,6 Teile (0,3 Mol) des obigen Jodids wurden mit 300 Teilen Äthylalkohol und 55,2 Teilen (0,4 Mol) Kaliumcarbonat gemischt, und das Gemisch wurde 12 Stunden bei 25°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, um Kaliumcarbonat/bicarbonat zu entfernen, und der Äthylalkohol wurde aus der Flüssigkeit bei 30°C unter vermindertem Druck abgedampft. Der Rückstand wurde in 400 Teilen Chloroform aufgelöst, und die Lösung wurde zweimal mit 250 Teilen Wasser geschüttelt. Die Lösung wurde dann über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert, und die Filtrate wurden bei 30°C unter vermindertem Druck auf konstantes Gewicht eingedampft. Der erhaltene Rückstand bestand aus 49 Teilen N-Trimethylammonio- β -acryloyloxyäthoxyformamidat in Form eines blaß-gelben Öls.

Analyse gefunden: N 12,8 %;
berechnet für $C_9H_{16}N_2O_4$: N 13,0 %.

Das Infrarotspektrum zeigte charakteristische Banden für Carbonyl bei 1640 und 1725 cm^{-1} .

Wenn an Stelle von Methyljodid Äthyljodid verwendet wird, dann wird die entsprechende N-Dimethyläthylverbindung erhalten.

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 2-Hydroxyäthyl-methacrylat an Stelle von 2-Hydroxyäthylacrylat wiederholt. Es wurden ähnliche Zwischenprodukte und ein ähnliches Ammonioamidat, nämlich N-Trimethylammonio- β -methacryloyloxyäthoxyformamidat, erhalten. Ähnliche Zwischenprodukte und eine entsprechende N-Dimethyläthylverbindung werden ebenfalls erhalten, wenn zusätzlich Äthyljodid an Stelle von Methyljodid verwendet wurde.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 17,8 Teilen (0,1 Mol) 2-Chlorocarbonyloxyäthyl, das gemäß Beispiel 1 hergestellt worden war, 22 Teilen (0,2 Mol) 1-Aminopyridinium-jodid (hergestellt durch das Verfahren, das in Organic Syntheses, 1963, 43, Seite 2 beschrieben ist), 41,4 Teilen (0,3 Mol) Kaliumcarbonat und 500 Teilen Chloroform wurde 48 Stunden bei 25°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, um das Carbonat zu entfernen, und die Lösung wurde zweimal mit 250 Teilen Wasser geschüttelt. Die Chloroformlösung wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert, und das Filtrat wurde unterhalb 25°C und unter vermindertem Druck auf konstantes Gewicht eingedampft, wobei 14,5 Teile N-Pyridinio- β -acryloyloxyäthoxyformamidat als bräunliches dickes Öl erhalten wurden.

Beispiel 4

Unter Verwendung des aus 2-Hydroxyäthyl-methacrylat gemäß Beispiel 2 erhaltenen Chloroformiats wurde ein Methacrylat-pyridinioformamidat erhalten, das dem in Beispiel 3 beschriebenen Pyridinioformamidat ähnlich war.

Beispiel 5

(a) Eine Lösung von 289 Teilen (1,5 Mol) n-Dodecanol in 200 Teilen Methylendichlorid wurde tropfenweise zu einer gerührten Suspension zugegeben, die 150 Teile (1,5 Mol) Calciumcarbonat, 300 Teile (3,0 Mol) Phosgen und 800 Teile Methylendichlorid enthielt. Die Zugabe erfolgte bei 0 bis 5°C während 1 Stunde. Die Reaktionstemperatur wurde während 2 Stunden auf 25°C angehoben, und das Reaktionsgemisch wurde weitere 14 Stunden bei 25°C gerührt. Überschüssiges Phosgen wurde dadurch entfernt, daß trockener Stickstoff durch die Suspension hindurchgeblasen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde bei 30°C unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde unter Stickstoff bei 1,0 mm Druck destilliert, wobei 338 Teile n-Dodecylchloroformiat als farblose Flüssigkeit mit einem Kp von 105 bis 110°C/1,0 mm erhalten wurden.

60 Teile (1,0 Mol) N,N-Dimethylhydrazin wurden in 400 Teilen Toluol aufgelöst, und die Lösung wurde in Eis/Wasser auf 10°C abgekühlt. Dann wurde tropfenweise eine Lösung von 124,25 Teilen (0,5 Mol) n-Dodecylchloroformiat in 100 Teilen Toluol zur kühlen Lösung während 1 Stunde bei 10 bis 15°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 25°C erwärmt und weitere 2 Stunden gerührt, worauf es zur Entfernung von Aminhydrochlorid filtriert wurde. Die Filtrate wurden unter vermindertem Druck bei

45°C auf konstantes Gewicht eingedampft, wobei 138 Teile des Hydrazids n-Dodecyloxycarbonyl-N,N-dimethylhydrazin in Form eines blaß-gelben Feststoffs mit einem Fp von 43°C erhalten wurden.

Ein Gemisch aus 68 Teilen (0,25 Mol) n-Dodecyloxycarbonyl-N,N-dimethylhydrazin, 40 Teilen Methanol und 200 Teilen Methyljodid wurde 24 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Methyljodid wurden unter vermindertem Druck abdestilliert, und der Rückstand wurde im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet, wobei 105 Teile des quaternären Hydraziniumjodids als gelber Feststoff mit einem Fp von 71°C erhalten wurden.

41,4 Teile (0,1 Mol) n-Dodecyloxycarbonyl-N,N,N-trimethylhydrazinium-jodid, 250 Teile Äthylalkohol und 41,4 Teile (0,3 Mol) Kaliumcarbonat wurden miteinander bei 40°C 12 Stunden lang gerührt, worauf das Reaktionsgemisch filtriert wurde, um das Carbonat zu entfernen. Die Filtrate wurden bei 35°C unter vermindertem Druck bis auf konstantes Gewicht eingedampft, und der Rückstand wurde in 250 Teilen Chloroform aufgelöst. Die Lösung wurde mit zweimal 150 Teilen Wasser geschüttelt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde bei 35°C unter vermindertem Druck auf konstantes Gewicht eingedampft, wobei 21 Teile N-Trimethylammonio-n-dodecyloxyformamidat in Form eines weißen Feststoffs mit einem Fp von 55°C erhalten wurden.

(b) Ähnliche Produkte wurden dadurch erhalten, daß 27,2 Teile n-Dodecyloxycarbonyl-N,N-dimethylhydrazin mit 20 Teilen neutralem Dimethylsulfat in 100 Teilen Aceton 2 Stunden bei 50°C umgesetzt wurden und die so erhaltenen 42 Teile quaternäres Hydrazinium-metho-

sulfat in 250 Teilen Äthylalkohol mit 27,6 Teilen Kaliumcarbonat 36 Stunden bei 25°C behandelt wurden.

Beispiel 6

Das aus n-Dodecanol erhaltene Chloroformiat wurde gemäß dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren mit 1-Aminopyridinium-jodid umgesetzt, wobei N-Pyridinio-n-dodecyloxyformamidat mit einem Fp von 68°C erhalten wurde.

Beispiel 7

41,4 Teile Myristylchloroformiat wurden tropfenweise während 1 Stunde zu einem Gemisch aus 41,4 Teilen Kaliumcarbonat, 100 Teilen Wasser, 33,3 Teilen 1-Aminopyridinium-jodid und 150 Teilen t-Butanol zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei 25°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann bei 15 mm Druck/45°C zur Trockne eingedampft, worauf dann der Rückstand bei 60°C mit Petroläther extrahiert wurde. Der Extrakt wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bei 45°C unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, wobei 48 Teile N-Pyridinio-n-tetradecyloxyformamidat als grauer Feststoff mit einem Fp von 85°C erhalten wurden.

Beispiele 8 bis 18

Unter Verwendung der in Beispiel 5 für N-Trimethylammonioamidat und in Beispiel 7 für N-Pyridinioamidat beschriebenen Verfahren wurden die folgenden Verbindungen aus dem entsprechenden Chloroformiat hergestellt:

N-Trimethylammonio-n-decyloxyformamidat, Fp 42°C	Beispiel 8
N-Trimethylammonio-n-tetradecyloxyform- amidat, Fp 60°C	Beispiel 9
N-Trimethylammonio-n-hexadecyloxyform- amidat, Fp 62°C	Beispiel 10
N-Trimethylammonio-n-octadecyloxyform- amidat, Fp 80°C	Beispiel 11
N-Trimethylammonio-oleyloxyformamidat (Öl)	Beispiel 12
N-Trimethylammonio-4-nonylphenyloxy- formamidat (Öl)	Beispiel 13
N-Pyridinio-n-decyloxyformamidat, Fp 40°C	Beispiel 14
N-Pyridinio-n-hexadecyloxyformamidat, Fp 71°C	Beispiel 15
N-Pyridinio-n-octadecyloxyformamidat, Fp 82°C	Beispiel 16
N-Pyridinio-oleyloxyformamidat, Fp 35°C	Beispiel 17
N-Pyridinio-4-nonylphenyloxyformamidat, Fp 90°C	Beispiel 18

Beispiel 19

27,65 Teile (0,1 Mol) Tetradecyl-chloroformiat wurden tropfenweise bei 7 bis 13°C zu einem Gemisch aus 14,0 Teilen N,N-Dimethyl-N-2-hydroxypropyl-hydrazinium-hydroxid (hergestellt gemäß dem Verfahren von Bull.Soc.Chem., 1939, 6, 708), 30 Teilen Wasser und 27,6 Teilen Kaliumcarbonat zugegeben. Das Gemisch wurde dann 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, worauf es unter einem verminderten Druck bei 50°C zur Trockne eingedampft wurde. Dann wurden 250 Teile Chloroform zugegeben, wurden das Kaliumchlorid und -carbonat abfiltriert und wurde das Filtrat zur Trockne eingedampft, wobei 34 Teile eines hellbraunen Öls erhalten wurden. Elution dieses Materials aus einer Aluminiumoxidkolonne mit Chloroform und Kristallisation aus Leichtbenzin ergaben N,N-Dimethyl-N-

(2-hydroxypropyl)ammonio-n-tetradecyloxyformamidat in Form eines weißen Feststoffs mit einem Fp von 62 bis 64°C.

Beispiel 20

75 Teile Polyäthylenglykol-monomethyläther mit einem Molekulargewicht von annähernd 750 wurden in 100 Teilen Methylenchlorid aufgelöst, und die Lösung wurde während 30 Minuten zu 40 Teilen flüssigem Phosgen bei 10°C zugegeben. Das Gemisch wurde dann 3 Stunden bei 30 bis 35°C gerührt, worauf das überschüssige Phosgen mit einem trockenen Stickstoffstrom abgeblasen wurde. Die Lösung des Chloroformiats wurde dann mit überschüssigem N,N-Dimethylhydrazin umgesetzt, das Hydrazid wurde mit Methyljodid quaternisiert, und das Trimethylammoniumjodid wurde mit Kaliumcarbonat gemäß dem Verfahren von Beispiel 5 behandelt, wobei N-Trimethylammonio- ω -methoxypolyäthylenoxyformamidat, das sich von Methoxypolyäthylenglykol mit annähernd 16 Äthylenoxidresten ableitete, in einer Menge von 85 Teilen als wachsartiger Feststoff erhalten wurde.

Ähnliche Produkte wurden aus Methoxypolyäthylenglykol 550 (12 Äthylenoxidreste) und aus Methoxypolyäthylenglykol 350 (7 Äthylenoxidreste) erhalten.

Beispiel 21

2-Hydroxyäthylperfluorooctanoat wurde durch das in Beispiel 20 beschriebene Verfahren mit Phosgen umgesetzt, und das erhaltene Chloroformiat wurde dann mit überschüssigem N,N-Dimethylhydrazin umgesetzt, worauf sich eine Behandlung mit Methyljodid und Kaliumcarbonat wie in Beispiel 5 anschloß, wobei N-Trimethylammonioperfluoro-

octanoyloxyformamidat in Form eines weißen, wachsartigen Feststoffs erhalten wurde.

Ähnliche Produkte wurden aus oxyäthylierter Perfluorooctansäure, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, worin $n \geq 2$ ist, erhalten. Die Perfluorokohlenstoffgruppen enthaltenden Oxyformamidate, die entweder aus einer wäßrigen Lösung oder einem Lösungsmittel auf Nylon-, Polyester- und Polyester/Baumwolle-Textilstoffe bei 180 bis 200°C aufgebracht wurden, zeigten eine vorzügliche Ölabweisung.

Beispiel 22

N-Äthyl-N-β-hydroxyäthylanilin wurde aufeinanderfolgend mit Phosgen, N,N-Dimethylhydrazin, Methyljodid und Kaliumcarbonat durch das Verfahren von Beispiel 5 behandelt, wobei N',N',N'-Trimethylammonio-β-(N-äthyl)anilinoäthoxyformamidat erhalten wurde.

Eine Lösung des gemäß obiger Vorschrift hergestellten Trimethylammonioformamidats in wäßrigem Aceton wurde mit einer wäßrigen Lösung von diazotiertem p-Chloroanilin (1 molares Äquivalent) bei 0 bis 5°C und pH 8 bis 9 unter Rühren titriert. Der ausgefallene Farbstoff wurde gesammelt, mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet, wobei ein scharlachroter Farbstoff, nämlich N',N',N'-Trimethylammonio-β-[4-(4'-chloro)phenylazo-N-äthyl]-anilinoäthoxyformamidat, erhalten wurde.

Die Verwendung von p-Nitroanilin an Stelle von p-Chloroanilin ergibt einen ähnlichen roten Farbstoff.

Die Farbstoffe färben Wolle- und Acrylfasern aus neutralen wäßrigen Lösungen rot.

Beispiel 23

Die Benetzungskraft des gemäß Beispiel 6 hergestellten Formamidats wurde dadurch gemessen, daß verschiedene Pulver langsam auf die Oberfläche von wäßrigen Lösungen des Formamidats aufgestreut wurden und die niedrigste Konzentration an Formamidat bestimmt wurde, die nötig war, daß das Pulver benetzt wurde und durch die Lösung hindurchsank. Vergleichbare Versuche wurden mit einem handelsüblichen nicht-ionischen Netzmittel (ein Alkylphenol/Äthylenoxid-Kondensat) ausgeführt.

Pulver	Handelsübliches nicht-ionisches Mittel (Konzentration in %)	Produkt von Beispiel 6 (Konzentration in %)
Talkum	0,0025	0,0075
Schwefel	0,001	0,00075
Borsäure	0,0025	0,00025
Titanoxid (mit Silicon behandelt)	0,0075	0,0075
sieben organische Pigmente	1 bei 0,0005 2 bei 0,001 4 bei 0,0025	1 bei 0,000075 4 bei 0,00025 1 bei 0,0005 1 bei 0,005

Beispiel 24

Die Benetzungskraft der gemäß Beispiel 5 und 6 hergestellten Formamide wurde dadurch gemessen, daß ein schweres Baumwolltuch durch eine Benz-Klotzmaschine mit einem Druck von 25 kg/2,5 cm und mit einer Geschwindigkeit von 3 m/min hindurchgeführt wurde, wobei eine wäßrige Lösung verwendet wurde, die 0,5 g des Mittels

je Liter enthielt. Vergleichbare Versuche wurden unter Verwendung von zwei kommerziellen anionischen Netzmitteln durchgeführt, nämlich

(a) mit dem Natriumsalz von isopropylierter Naphthalin-2-sulfonsäure und

(b) mit dem Natriumsalz von sulfatiertem Methyloleat.

Die Feuchtigkeitsaufnahme in einem jeden Fall war, wie folgt:

Handelsübliches Mittel (a)	7,6 %
handelsübliches Mittel (b)	7,8 %
Produkt von Beispiel 5	10,4 %
Produkt von Beispiel 6	11,6 %

Beispiel 25

Die oberflächenaktiven Eigenschaften der gemäß den Beispielen 5 und 6 hergestellten Formamidate wurden mit denjenigen eines kommerziellen kationischen Mittels (langkettiges quaternäres Alkylammoniumbromid) und eines kommerziellen nicht-ionischen Mittels (Alkylphenol/Äthylenoxid-Kondensat) verglichen, indem bei verschiedenen Konzentrationen die Oberflächenspannung (Du Nouy-Ringverfahren), der Kontaktwinkel mit gewachsenen Mikroskopträgern und die Sinkzeit von quadratischen Stücken mit 1 cm Kantenlänge eines Botany-Wolle-Serges oder 2,5 cm lange Stücke einer ungewaschenen ägyptischen Baumwolle, die auf die Oberfläche der wässrigen Lösung gelegt wurden, gemessen wurden. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Mittel	Konzentration %	Oberflä- chenspan- nung	Kontakt- winkel	Sinkzeit (Sekunden)	
				Wolle	Baumwolle
Produkt von Beispiel 5	1,0 0,1 0,01 0,001	29,2 29,3 29,3 29,3	35° 34 36 51	2 2 4 8	2 2 3 16,5
Produkt von Beispiel 6	1,0 0,1 0,01 0,001	28,1 28,7 29,1 32,3	28° 34 38 60	3 11 6 28	2 5 5 48
Handelsübliches nicht- ionisches Mittel	1,0 0,1 0,01 0,001	34,1 34,1 34,6 35,5	34° 39 42 53	augenblickl. 2 8 > 2 Minuten	2 2 10 > 2 Minuten
Handelsübliches kat- ionisches Mittel	1,0 0,1 0,01 0,001	36,7 35,0 36,6 53,5	52° 57 60 59	2 3 > 2 Minuten > 2 Minuten	4 64 > 2 Minuten > 2 Minuten

Beispiel 26

41 Teile des aus Polyäthylenglykol-monomethyläther mit einem Molekulargewicht von annähernd 750 gemäß der Vorschrift von Beispiel 20 erhaltenen Chloroformiats wurden mit 14,3 Teilen 1-Aminopyridiniumsulfat und 27 Teilen Kaliumcarbonat, die in einem Gemisch aus 100 Teilen tert.-Butanol und 30 Teilen Wasser suspendiert waren, 48 Stunden lang bei 10°C behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, um Kaliumsulfat zu entfernen, und die Lösung wurde unter einem verminderten Druck unterhalb 40°C auf konstantes Gewicht eingedampft. Der Rückstand wurde in 200 Teilen Chloroform aufgelöst, und die Lösung wurde mit Kohle behandelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Die Filtrate wurden unter einem verminderten Druck bei 40°C auf konstantes Gewicht eingedampft, wobei 40 Teile N-Pyridino- ω -methoxypolyäthylenoxyformamidat, das annähernd 16 Äthylenoxidreste enthielt, in Form eines blaß-gelben Öls erhalten wurden.

Das obige Produkt und das Produkt von Beispiel 20, welche auf Nylon-, Polyester- und Polyester/Baumwolle-Textilstoffe bei 180 bis 200°C aufgebracht worden waren, ergaben bei einem Schmutzentfernungstest (der Textilstoff war mit einem Motoröl befleckt und dann 12 Minuten bei 60°C gewaschen worden) und in einem statischen Hayek- und -Chromey-Test vorzügliche Resultate.

Beispiel 27

6,6 Teile 1-Amino-2-(p-chlorosulfonyl)phenoxy-4-hydroxyanthrachinon wurden als Lösung in 120 Teilen Dioxan mit 4,9 Teilen 1-Aminopyridinium-jodid und 60 Teilen einer n

alkoholischen Kaliumhydroxidlösung 5 Stunden bei 20 bis 40°C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, und der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde mit 50 Teilen Pyridin extrahiert, und die Lösung wurde filtriert und unter vermindertem Druck eingedampft, wobei 4,25 g 1-Amino-2-(p-N-pyridiniosulfonamidato)-phenoxy-4-hydroxy-anthrachinon als purpurner Feststoff erhalten wurden.

Analyse gefunden: N 8,7; S 6,7 %;
berechnet für $C_{25}H_{17}N_3O_6S$: N 8,6; S 6,7 %.

Der Farbstoff färbt Wolle und Acrylfasern aus wäßrigen neutralen Lösungen bläulichrot.

Beispiel 28

49,7 Teile Dodecylchloroformiat in 300 Teilen Chloroform wurden bei 5°C zu einem Gemisch aus 55,4 Teilen 4-Aminomorpholin.HCl und 16 Teilen Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die beiden Schichten wurden trennen gelassen, und die Chloroformschicht wurde ablaufen gelassen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Chloroform wurde abdestilliert, wobei 61,2 Teile 4-Dodecyloxycarbonylamino-morpholin als cremefarbiger Feststoff mit einem Fp von 100,5 bis 102°C erhalten wurden.

53,4 Teile 4-Dodecyloxycarbonylamino-morpholin wurden 65 Stunden lang bei 50°C mit 85 Teilen Methyljodid umgesetzt. Das überschüssige Methyljodid wurde abdestilliert, und der Rückstand wurde in 150 Teilen Äthanol aufgelöst. Durch Zugabe von Diäthyläther wurde das

quaternäre Jodid ausgefällt, welches in Form von 62,9 Teilen eines cremefarbigem Feststoffs mit einem Fp von 92 bis 94°C gewonnen wurde.

76 Teile des quaternären Jodids wurden mit 34,55 Teilen wasserfreiem Kaliumcarbonat in 600 Teilen Äthanol bei Raumtemperatur 90 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, und die Filtrate wurden zur Trockne eingedampft. Der resultierende Feststoff wurde mit 500 Teilen Chloroform gewaschen und abgekühlt, und das unlösliche Kaliumjodid wurde abfiltriert. Eindampfen der Chloroformfiltrate ergab 49,8 Teile 4-Methylmorpholinio-dodecyloxyformamidat als gelbes Öl, das beim Stehen kristallisierte. Nach Umkristallisation aus Petroläther (60 bis 80°C) war der Fp 43 bis 45°C.

Beispiel 29

Wenn an Stelle des Dodecylchloroformiats in Beispiel 28 Tetradecylchloroformiat verwendet wird, dann besteht das resultierende Produkt aus 4-Methylmorpholinio-tetradecyloxyformamidat in Form eines weißen Feststoffs mit einem Fp von 60 bis 63°C.

Beispiel 30

20 Teile Phosgen wurden bei 0 bis 5°C in 15 Teile Methylenchlorid eingeleitet, und dann wurde eine Lösung von 16,1 Teilen 2-Hydroxyäthyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat in 65 Teilen Methylenchlorid tropfenweise bei 0 bis 5°C zugegeben. Nach einem 3 Stunden dauernden Rühren bei 0 bis 5°C und einem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das überschüssige Phosgen aus dem Reaktionsgemisch entfernt, indem trockener Stickstoff hindurchgeleitet

wurde. Das Methylenchloridlösungsmittel wurde unter 40°C und unter vermindertem Druck entfernt, wobei der 2-Chlorocarbonyloxyäthylester in Form von 17,6 Teilen eines braunen Öls zurückblieb.

Analyse gefunden: Cl = 9,35 %;
berechnet für $C_{20}H_{29}O_5Cl$: Cl = 9,21 %.

17,4 Teile 2-Chlorocarbonyloxyäthyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat in 20 Teilen Toluol wurden langsam bei weniger als 10°C zu einer Lösung von 5,4 Teilen N,N-Dimethylhydrazin in 80 Teilen Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und dann mit 10 %iger Kochsalzlösung gewaschen. Die Toluolschicht wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Toluol wurde bei 40°C unter vermindertem Druck entfernt, wobei 18,8 Teile eines braunen Öls zurückblieben.

20,9 Teile des obigen 2-[3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxyäthoxycarbonyl]-1,1-dimethylhydrazins wurden 7 Tage mit Methyljodid auf Rückfluß gehalten. Das überschüssige Methyljodid wurde durch Destillation entfernt, wobei das quaternisierte Jodid in Form von 24,6 Teilen eines viskosen rotbraunen Öls zurückblieb.
Analyse gefunden: J = 22,73 %;
berechnet für $C_{23}H_{39}O_5N_2J$: J = 23,09 %.

22,6 Teile des Hydraziniumjodids in 150 Teilen Chloroform wurden auf eine Kolonne aufgegeben, die 700 Teile gewaschenes Aluminiumoxid enthielt, und mit Chloroform eluiert. Nachdem 440 Teile Chloroform durch die Kolonne hindurchgelaufen waren, wurde eine Fraktion von 1100 Teilen Chloroform gesammelt. Das Chloroform wurde abdestilliert, wobei 14 Teile Trimethylammonio-2-

[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxy]-
äthoxyformamidat als leicht braunes Öl erhalten wur-
den, das beim Stehen kristallisierte. Fp 156 bis 157°C
nach Umkristallisation aus Toluol/Petroläther (Kp 100
bis 120°C).

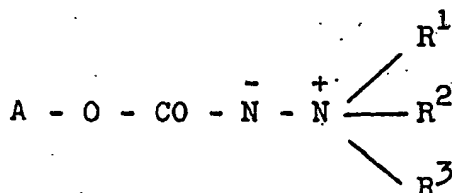
Beispiel 31

An Stelle des 2-Hydroxyäthyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-
4-hydroxyphenyl)propionats von Beispiel 30 wurde
2,6-Di-tert.-butylhydrochinon verwendet. Das erhal-
tene Produkt war Trimethylammonio-3,5-di-tert.-butyl-
4-hydroxyphenoxyformamidat mit einem Fp von 224°C
nach Umkristallisation aus Äthanol/Wasser. Die Oxy-
formamide der Beispiele 30 und 31 ergaben einen wirk-
samen Schutz gegen oxidative Verschlechterung bei
α-Olefin-homopolymeren, Mischpolymeren, Polymeren
mit Dienen und natürlichem Gummi.

DR.-ING. H. FINCKE, ERLANGEN, I. u. O.
DIPL.-ING. A. WÄBGER

P a t e n t a n s p r ü c h e

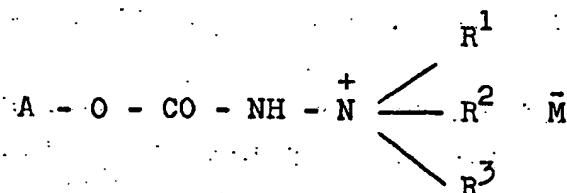
1. Ammonioamidate der Formel



worin A für eine Alkylgruppe mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine heterocyclische Gruppe steht und R^1 , R^2 und R^3 , welche gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe stehen oder R^1 und R^2 gemeinsam mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bilden oder R^1 , R^2 und R^3 gemeinsam mit dem sie verbindenden Stickstoffatom ein oder zwei heterocyclische Ringe bilden.

2. Ammonioamidate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A für eine langkettige Alkylgruppe oder eine Aralkylgruppe steht.
3. Ammonioamidate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A für eine ungesättigte Gruppe steht.
4. Ammonioamidate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A für einen Polyalkylenoxidrest steht.
5. Ammonioamidate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A für einen Farbstoffrest steht.

6. Ammonioamidate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A für einen antioxidierenden Phenol- oder Arylaminrest steht.
7. Ammonioamidate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A für eine Fluoroalkylgruppe steht.
8. Ammonioamidate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 für Alkylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen stehen.
9. Ammonioamidate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 für eine Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht.
10. Ammonioamidate nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 für eine β -Hydroxyäthyl- oder β -Hydroxypropylgruppe steht.
11. Ammonioamidate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 gemeinsam mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Pyridiniumring bilden.
12. Verfahren zur Herstellung von Ammonioamidaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Hydrazid der Formel



worin A, R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen

besitzen und \bar{M} für ein Anion steht, mit einer basischen Verbindung umgesetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrazid in situ durch Umsetzung einer Verbindung der Formel A-O-CO-Halogen mit einem quaternären Hydrazin der Formel $(\text{NH}_2-\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3)\bar{M}$ in Gegenwart einer basischen Verbindung hergestellt wird.
14. Verfahren zur Herstellung der Ammonioamide nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Hydrazin der Formel $\text{NH}_2-\text{NR}^1\text{R}^2$ mit Äthylen- oder Propylenoxid umsetzt und das Produkt mit einer Verbindung der Formel A-O-CO-Halogen in Gegenwart einer basischen Verbindung umsetzt.
15. Verfahren zur Herstellung der Ammonioamide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Azidoformiat in Gegenwart eines tertiärenamins umsetzt.
16. Verfahren zur Modifizierung der Eigenschaften eines Polymers, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Ammonioamidat nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mit dem Polymer mischt und das Polymer erhitzt oder UV-Licht aussetzt.
17. Verfahren zur Modifizierung der Eigenschaften eines Polymers, dadurch gekennzeichnet, daß man das geformte Polymer mit einer Lösung eines Ammonioamidats nach einem der Ansprüche 1 bis 11 behandelt und das behandelte Polymer erhitzt oder UV-Licht aussetzt.
18. Verfahren zur Vulkanisation von Gummi, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß man den unvulkanisierten Gummi mit Schwefel und einem Ammonioamidat nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mischt und den Gummi erhitzt.

19. Verfahren zur Trimerisation von Isocyanatgruppen zu Isocyanuratgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung, die ein oder mehrere Isocyanatgruppen enthält, mit einem Ammonioamidat nach einem der Ansprüche 1 bis 11 erhitzt.
20. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyisocyanat und eine polyhydroxylische Verbindung in Gegenwart eines Ammonioamidats nach einem der Ansprüche 1 bis 11 erhitzt.

PATENTANWALT
DR.-ING. H. FINCKE, DIPL.-ING. H. KÖHN
DIPLOM-ING. S. STALGER